

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 57 320 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/92
H 01 M 4/88

⑺1 Aktenzeichen: 197 57 320.7
⑺2 Anmeldetag: 23. 12. 97
⑺3 Offenlegungstag: 1. 7. 99

⑺1 Anmelder:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

⑺2 Erfinder:
Hunkel, Dirk, 50679 Köln, DE; Marmann, Andrea,
53117 Bonn, DE; Vogel, Roland, Dr., 52382
Niederzier, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 17 71 639 B2
DE 1 96 49 413 A1
DE 42 35 514 A1
DE 16 71 747 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Elektrode für Brennstoffzellen

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Elektrode für eine Brennstoffzelle. Sie umfaßt ein poröses Substrat mit offener Porosität. Das poröse Substrat ist vollständig mit katalytisch aktivem Material beschichtet. Das Material des porösen Substrates unterscheidet sich vom katalytisch aktivem Material.
Verfahrensgemäß wird die Elektrode hergestellt, indem ein poröses Substrat mit katalytisch aktivem Material stromlos beschichtet wird.
Die Elektrode ist für eine Brennstoffzelle vorgesehen. Sie ist leistungsfähig und es wird teures katalytisch aktives Material effektiv eingesetzt.

DE 197 57 320 A 1

DE 197 57 320 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für Brennstoffzellen sowie ein Herstellungsverfahren für diese Elektrode.

Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt.

Verschiedene Brennstoffzellentypen sind bekannt, so beispielsweise die SOFC-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 44 30 958 C1 sowie die PEM-Brennstoffzelle aus der Druckschrift DE 195 31 852 C1.

Die Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle liegt bei ca. 80°C. An der Anode einer PEM-Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mit Hilfe eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Mehrere Brennstoffzellen werden in der Regel zur Erzielung großer elektrischer Leistungen durch verbindende Elemente elektrisch und mechanisch miteinander verbunden. Ein Beispiel für ein solches verbindendes Element stellt die aus DE 44 10 711 C1 bekannte bipolare Platte dar. Mittels bipolarer Platten entstehen übereinander gestapelte, elektrisch in Serie geschaltete Brennstoffzellen. Diese Anordnung wird Brennstoffzellenstapel genannt.

Der für eine Brennstoffzelle benötigte Wasserstoff kann aus Methanol durch eine externe Reformierungsreaktion erzeugt werden. Bei der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, z. B. bekannt aus EP 0 068 508 B1, wird Methanol elektrochemisch unmittelbar an der Anode in Anwesenheit eines Anodenkatalysators zu Protonen und CO₂ oxidiert.

Das durch eine Reformierungsreaktion erhaltene wasserstoffreiche Gas ist u. a. durch Kohlenmonoxid verunreinigt. Aus der Druckschrift "Journal of Power Sources, Vol. 29, 1990, Seite 251" ist bekannt, daß das Kohlenmonoxid den Katalysator der Anode vergiftet und zwar insbesondere bei niedrigen Temperaturen von 80°C. Entsprechend sinkt die Leistung der Brennstoffzelle.

Die elektrisch leitfähige, poröse Elektrode in einer Brennstoffzelle kann aus hochporösem Kohlenstoff, der mit einem katalytisch aktiven Material vermischt ist, bestehen. Als katalytisch aktives Material werden insbesondere Platinmetalle, so z. B. Platin oder aus Platin-Ruthenium bestehende Partikel vorgesehen.

Es ist aus den Druckschriften "M.S. Wilson, J.A. Valerio, S. Gottesfeld; Electrochim. Acta 40 (1995) 355, Platinkohlenherstellung: K. Kinoshita, P. Stonehart; Preparation and characterization of highly dispersed electrocatalytic materials; Modern Aspects of Electrochemistry; J.O'M. Bockris, B.E. Conway, eds. Plenum Press, NY, Vol 12 (1977) 183" bekannt, für PEM-Brennstoffzellen Elektroden wie folgt herzustellen. Kohlepulver wird mit Platin imprägniert. Z.B. wird zu diesem Zweck Kohlepulver in eine Hexachlorplatinssäure hineingegeben. Dann wird reduziert. Platin scheidet sich hierdurch am Kohlepulver ab. Das so imprägnierte Pulver wird zusammen mit Kohlepapier zu einer Elektrode verpreßt.

Dieses Herstellungsverfahren hat nachteilhaft zur Folge, daß Platinpartikel in der Kohle eingebettet, mit anderen Worten vergraben sind. Die Oberfläche der Elektrode ist nur teilweise mit Platin belegt. Vergrabenes Platin trägt nicht mehr zur elektrochemischen Reaktion in einer Brennstoffzelle bei. Einzelne Platinpartikel an der Oberfläche einer Elektrode sind elektrochemisch vergleichsweise gering ak-

tiv.

Im allgemeinen wird versucht, die Oberflächen von Katalysatoren zu maximieren, um zu guten Wirkungsgraden zu gelangen. Wie z. B. aus der Druckschrift "K. Aika et al., J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., Vol. 24, No. 1, pp. 54-64 (1976)" hervorgeht, wird daher das katalytisch aktive Material möglichst feinkörnig auf einem Substrat aufgetragen. Partikelgrößen von 2-5 nm sind bei Elektroden für Brennstoffzellen üblich.

Es ist auch bekannt, eine Brennstoffzellenelektrode vollständig aus einem Platinmetall zu fertigen. Derartig hergestellte Elektroden sind jedoch vergleichsweise teuer, da katalytisch aktive Materialien wie Platin oder Ruthenium sehr teuer sind.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer leistungsfähigen Elektrode für eine Brennstoffzelle, bei der teures, katalytisch aktives Material kostengünstig eingesetzt wird. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung eines Herstellungsverfahrens für diese Elektrode.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Die Aufgabe der Erfindung wird ferner durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Nebenanspruchs gelöst. Unteransprüche stellen vorteilhafte Ausgestaltungen dar.

Die anspruchsgemäße Elektrode besteht aus einem porösen Substrat mit offener Porosität. Das poröse Substrat ist (im wesentlichen) vollständig mit katalytisch aktivem Material beschichtet. Hierunter ist zu verstehen, daß auch die Porenwände im Inneren der Elektrode mit katalytisch aktivem Material beschichtet sind.

Das Material des porösen Substrates unterscheidet sich vom katalytisch aktiven Material. Das Material des porösen Substrates besteht aus vergleichsweise preiswertem Material wie Silizium. Grundsätzlich sind alle Metalle als Material für das poröse Substrat geeignet, die unedler als Platin und preiswert sind. Als katalytisch aktives Material kann Platin oder Platin - Ruthenium vorgesehen sein.

In der deutschen Patentanmeldung mit dem amtlichen Aktenzeichen 197 44 028.2 wird beschrieben, daß sich die Kohlenmonoxidverträglichkeit von Platinmetallpartikeln ab Unterschreiten eines Durchmessers D_{min} verschlechtert. Der Durchmesser korreliert mit der Oberfläche eines Partikels. Es wurde zum Beispiel festgestellt, daß sich die Kohlenmonoxidverträglichkeit von ca. 10 nm großen Platinpartikeln meßbar schlechter als die von ca. 15 nm großen Platinpartikeln verhält. Eine Partikelgröße oberhalb von 15 nm führte nicht mehr zu einer (wesentlichen) Veränderung der Kohlenmonoxidverträglichkeit. Diese entsprach der Kohlenmonoxidverträglichkeit einer vollständig aus Platin bestehenden Elektrode. Die Kohlenmonoxidverträglichkeit ist demnach eine Funktion der Oberfläche des Platinmetalls. Eine bestimmte Mindestgröße der Oberfläche ist erforderlich, um zu einer vergleichsweise guten Kohlenmonoxidverträglichkeit zu gelangen.

Bei der anspruchsgemäßen Elektrode liegt nun eine geschlossene große Oberfläche des katalytisch aktiven Materials vor. Hierdurch wird die vergleichsweise gute Kohlenmonoxidverträglichkeit sichergestellt und zugleich eine große elektrochemisch aktive Oberfläche bereitgestellt. Die Elektrode ist daher besonders leistungsfähig. Zugleich wird teures, katalytisch aktives Material nicht im Inneren der Elektrode ungenutzt vergraben.

Zur Herstellung der Elektrode wird anspruchsgemäß ein poröses Substrat bereitgestellt, das nicht aus katalytisch aktivem Material besteht. Das Substrat ist zum Beispiel freitragend oder bereits auf einer Festelektrolytschicht aufgebracht. Das katalytisch aktive Material wird anschließend stromlos an bzw. in der porösen Schicht abgeschieden.

Eine stromlose Abscheidung erfordert vorteilhaft keinen großen apparativen Aufwand. Ferner stoppt eine stromlose Abscheidung automatisch, sobald das poröse Substrat mit katalytisch aktivem Material überzogen ist. So wird einerseits sichergestellt, daß katalytisch aktives Material nicht innerhalb des porösen Körpers vergraben wird und so nicht mehr zur elektrochemischen Reaktion beiträgt. Andererseits wird erreicht, daß die Oberfläche des Substrates vollständig mit katalytisch aktivem Material beschichtet ist.

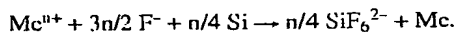
Zur stromlosen Abscheidung des katalytisch aktiven Materials wird insbesondere eine Redoxreaktion vorgesehen. Beispielsweise wird eine poröse Siliziumschicht folgendermaßen erzeugt. Ein sogenannter Wafer wird mit Flußsäure an der Oberfläche elektrochemisch geätzt. Es entsteht an der Oberfläche eine (dünne) poröse Siliziumschicht mit offener Porosität, die ca. 65 Vol.-% Poren aufweisen kann. Diese poröse Schicht wird durch Erhöhung der Stromdichte abgelöst. Die abgelöste poröse Siliziumschicht ist freitragend. Das katalytisch aktive Material bzw. eine Materialverbindung wird in Säure gelöst. Z. B. handelt es sich hierbei um Flußsäure, in der Metallionen gelöst sind. Die Metallionen entstanen zum Beispiel einem Salz, welches der Flußsäure zugegeben worden ist. Wird die poröse, freitragende Schicht in die Lösung eingetaucht, so findet eine stromlose Abscheidung statt. Ursache hierfür ist eine ablaufende Redoxreaktion. Dabei wird die Oberfläche des Substrats aufgelöst. Die Redoxreaktion stoppt, sobald die Oberfläche des porösen Substrates mit dem katalytisch aktiven Material bedeckt ist.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird amorphes Silizium ein- oder beidseitig, insbesondere dünn auf einer Festelektrolytschicht einer Brennstoffzelle abgeschieden. Als Abscheidungsverfahren kann z. B. CVD (Chemical Vapor Deposition) oder MBE (Molecular Beam Epitaxie) vorgesehen werden. Anschließend wird durch elektrochemisches Ätzen die Porosität in beiden amorphen Siliziumschichten erzeugt. Es ist selbstverständlich darauf zu achten, daß die Festelektrolytschicht nicht in der Säure löslich ist. Insbesondere perfluorierte Verbindungen sind nicht in Säure löslich und eignen sich als Material für die Festelektrolytschicht. Nafion® ist ein geeignetes perfluoriertes Material. Dünne Elektrodenschichten sind erwünscht, um beispielsweise den Materialverbrauch gering zu halten.

Anschließend wird die Oberfläche der porösen Siliziumschichten mit katalytisch aktivem Material stromlos beschichtet, bis die ablaufenden Reaktionen stoppen. Die Oberfläche ist dann mit dem katalytisch aktiven Material bedeckt.

Freitragende Substrate aus porösem Silizium können u. a. durch elektrochemisches Ätzen von Silizium unter geeigneten galvanostatischen Bedingungen in einfacher Weise hergestellt werden. Zum Beispiel kann in der Oberfläche eines aus einkristallinem Silizium bestehender Wafers eine poröse Schicht erzeugt werden. Typische Stromdichten zur Erzeugung einer porösen Schicht liegen zwischen 20 und 200 mA/cm². Die Stromdichte, die zur Ablösung der porösen Schicht vom Wafer führt, beträgt ca. 1000 mA/cm². Die Flußsäurekonzentration der Ätzlösung beträgt typischerweise 25 Vol.-%.

Auf solche Substrate können durch stromlose Abscheidung aus Metallionen-haltiger Flußsäure ein Katalysatormetall, wie beispielsweise Platin, aufgebracht werden, entsprechend der Reaktion



Hierzu wird das Substrat aus porösem Silizium in eine wäßrige Lösung eingelegt, die Flußsäure, ein Netzmittel und

ein Metallsalz oder eine Mischung mehrerer Metallsalze enthält. Durch stromlose Metallabscheidung überzieht sich das poröse Substrat (mit anderen Worten das Siliziumgerüst) mit einer Metallschicht. So wird eine poröse Struktur mit einem Metallüberzug erhalten. Die poröse Struktur mit dem Metallüberzug kann als Gasdiffusionselektrode eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

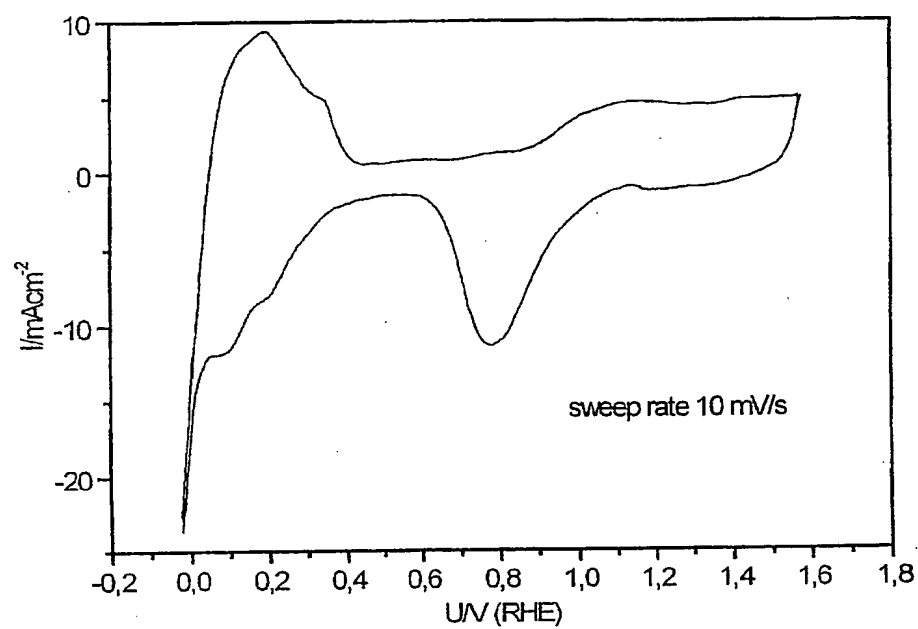
Ein poröses, aus Silizium bestehendes Substrat von 5 µm Dicke wurde in eine Lösung bestehend aus H₂PtCl₆ und verdünnter Flußsäure eingelegt. Die stromlose Abscheidung von metallischem Platin war an einer Verfärbung des Substrats von anfangs bräunlich-gelb über grau nach schwarz zu erkennen. Nach der Schwarzfärbung wurde das Substrat in Wasser gewaschen und auf ein Goldsubstrat aufgelegt. Die Charakterisierung des Substrats mit dem abgeschiedenen Platin erfolgte durch Zyklische Voltametrie in 0,1 M HClO₄. Die Strom-Spannungs-Charakteristik des Substrats, dargestellt in der Figur, zeigte die typischen Eigenschaften einer vollständig aus Platin bestehenden Elektrode mit großer Oberfläche. Aus der Wasserstoff-Adsorptionsladung kann die spezifische Oberfläche der Katalysatorschicht zu 100 m²/g abgeschätzt werden.

Die Figur zeigt das zyklische Voltamogramm des platinieren porösen Siliziumsubstrats in 0,1 M HClO₄. Die Stromdichte ist normiert auf die geometrische Fläche der Membran (sweep rate = Potentialvorschubgeschwindigkeit, d. h. dU/dt in mV/s).

Patentansprüche

1. Elektrode für eine Brennstoffzelle, umfassend ein poröses Substrat mit offener Porosität, wobei das poröse Substrat vollständig mit katalytisch aktivem Material beschichtet ist und sich das Material des porösen Substrates vom katalytisch aktiven Material unterscheidet.
2. Elektrode mit den Merkmalen des vorhergehenden Anspruchs, bei dem das Material des porösen Substrates aus Silizium besteht.
3. Elektrode mit den Merkmalen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der als katalytisch aktives Material Platin oder Platin-Ruthenium vorgesehen ist.
4. Elektrode mit den Merkmalen nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer Dicke der Elektrode von weniger als 50 µm, insbesondere weniger als 5 µm.
5. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, indem ein poröses Substrat mit katalytisch aktivem Material stromlos beschichtet wird.
6. Verfahren zur Herstellung einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit folgenden Schritten:
 - amorphes Silizium wird auf einer Festelektrolytschicht abgeschieden,
 - im abgeschiedenen Silizium wird durch elektrochemisches Ätzen eine offene Porosität erzeugt,
 - die Festelektrolytschicht mit der porösen Siliziumschicht wird in eine Lösung mit dem Salz H₂PtCl₆ und dem Lösungsmittel Flußsäure eingelegt, bis die dann einsetzende stromlose Abscheidung von Platin an der Siliziumoberfläche stoppt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Figur